

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270035

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

B32B 15/08

B32B 27/34

H05K 1/03

H05K 3/00

(21)Application number : 2000-088279

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO

KATO KATSUZO

HOSOMA TOSHINORI

(54) FLEXIBLE METAL FOIL LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flexible metal foil laminate having a small dimensional stability even by sequentially treating an etching step and a heating step at the laminate obtained by laminating a polyimide and a metal foil.

SOLUTION: The flexible metal foil laminate is obtained by laminating a heat press bondable polyimide film and the metal foil by a continuously laminating device to obtain a long-sized laminate, and then thermally annealing the laminate at 150° C or higher or preferably 150° C to a glass transition temperature of the bondable polyimide.

(51)Int.Cl.⁷
B 3 2 B 15/08

27/34
H 0 5 K 1/03
3/00

識別記号

6 1 0

F I
B 3 2 B 15/08

27/34
H 0 5 K 1/03
3/00

テーマコード*(参考)
J 4 F 1 0 0
R

6 1 0 P
R

審査請求 未請求 請求項の数8 O L （全 8 頁）

(21)出願番号	特願2000－88279(P2000－88279)	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22)出願日	平成12年 3 月28日(2000. 3. 28)	(72)発明者	山本 智彦 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	加藤 勝三 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	細馬 敏徳 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブル金属箔積層体

(57)【要約】

【課題】 ポリイミドと金属箔とを積層してなる、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さいフレキシブル金属箔積層体を提供する

【解決手段】 連続ラミネート装置によって熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを積層して長尺状の積層体を得た後、1 5 0℃以上の温度、好ましくは1 5 0℃以上で熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より低い温度で熱アニール処理を施してなるフレキシブル金属箔積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続ラミネート装置によって熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを積層して長尺状の積層体を得た後、150℃以上の温度で熱アニール処理を施してなるフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 2】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有するものである請求項 1 に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 3】 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である請求項 1 に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 4】 金属箔が、厚み 3 μm ～ 35 μm の金属箔である請求項 1 あるいは 2 に記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 5】 熱圧着性ポリイミドフィルムが厚み 7 ～ 50 μm である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 6】 熱圧着性ポリイミドフィルムが、共押出—流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 7】 枚葉あるいはロール巻状態にある積層体に熱アニール処理を施してなる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 8】 連続ラミネート装置によって熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とが積層されてなる、常温でのエッチング工程および加熱工程の逐次処理による寸法変化率がいずれも | - 0.04 | % 以下で、かつ累積寸法変化率が | - 0.07 | % 以下であるフレキシブル金属箔積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、フレキシブル金属箔積層体に関するものであり、さらに詳しくはエッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さく、ファインピッチ回路を形成する基板材料として好適なフレキシブル金属箔積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板 (FPC) やテープ・オートメィッド・ボンディング (TAB) などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】 芳香族ポリイミドフィルムは耐熱性、機械

的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミックス酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材が開発されている。しかし、これらの方法によって得られるオールポリイミドの金属箔積層体は、接着強度が小さいとか電気特性が損なわれるという問題点が指摘されている。

【0004】 また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合したポリイミドラミネートが知られている (米国特許第 4543295 号)。しかし、このポリイミドラミネートでは、低熱線膨張のビフェニルテトラカルボン酸系ポリイミドフィルムについては接着強度が小さく使用できないという問題がある。

【0005】 このため、ロールラミネート法においてラミネートロールの材質として特定の硬度を有する金属を使用する方法や、熱圧着性のポリイミドとして特定の芳香族ジアミンによって得られたものを使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法によって得られるフレキシブル金属箔積層体も、エッチングおよび加熱処理の逐次処理を加えると、各工程の寸法変化率およびトータルの累積寸法変化率が大きくなり、電子回路のファインピッチ化の要求を満足することが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、ポリイミドと金属箔とを積層してなる、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法変化が小さいフレキシブル金属箔積層体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、連続ラミネート装置によって熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを積層して長尺状の積層体を得た後、150℃以上の温度、好ましくは 150℃以上で熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より低い温度で熱アニール処理を施してなるフレキシブル金属箔積層体に関する。また、この発明は、連続ラミネート装置で熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とが積層されてなる、常温でのエッチング工程および加熱工程の逐次処理による寸法変化率がいずれも | ± 0.04 | % 以下で、かつ累積寸法変化率が | ± 0.07 | % 以下であるフレキシブル金属箔積層体に関する。なお、前記の記載において、| ± 0.04 | % 以下とは絶対値が 0.04 % であることを意味し、| ± 0.07 | % とは絶対値が 0.07 % であることを意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 熱圧着性ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有するものである前記のフレキシブル金属箔積層体。

2) 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である前記のフレキシブル金属箔積層体。

3) 金属箔が、厚み $3\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ の金属箔である前記のフレキシブル金属箔積層体。

4) 熱圧着性ポリイミドフィルムが厚み $7\sim 50\mu\text{m}$ である前記のフレキシブル金属箔積層体。

【0009】5) 熱圧着性ポリイミドフィルムが、共押出—流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである前記のフレキシブル金属箔積層体。

6) 枚葉あるいはロール巻状態にある積層体に熱アニール処理を施してなる前記のフレキシブル金属箔積層体。

【0010】この発明のフレキシブル金属箔積層体の構成としては、例えば次の組み合わせが挙げられる。次の記載でTP1-Fは熱圧着性ポリイミドフィルムを示す。

①金属箔／TP1-F

②金属箔／TP1-F／金属箔

【0011】この発明においては、連続ラミネート装置で熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを積層して長尺状の積層体を得た後、切断して枚葉としたあるいはアルミニウムやステンレス（SUS）などのコア材に巻き直してコア巻状態にある積層体を 150°C 以上、好ましくは 150°C 以上の温度で熱アニール処理を施すことが必要である。

【0012】この発明における熱圧着性ポリイミドフィルムは、例えば高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液乾燥膜の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液を積層した後、あるいは好ましくは、共押出し—流延製膜法によって高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体（ポリアミック酸ともいう）溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドまたはその前駆体溶液を積層した後、乾燥、イミド化して熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

【0013】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムにおける高耐熱性の芳香族ポリイミドは、好適には3, 3', 4, 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単にs-BPDAと略記することもある。）とパラフェニレンジアミン（以下単にPPDと略記することもある。）と場合によりさらに4, 4'—ジアミノジフェニルエーテル（以下単にDADEと略記することもある。）および／またはピロメリット酸二無水物（以下単にPMDAと略記することもある。）とから製造され

る。この場合PPD/DADE（モル比）は $100/0\sim 85/15$ であることが好ましい。また、s-BPDA/PMDAは $100:0\sim 50/50$ であることが好ましい。また、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物とハラフェニレンジアミンおよび4, 4'—ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPD（モル比）は $90/10\sim 10/90$ であることが好ましい。さらに、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、3, 3', 4, 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）およびピロメリット酸二無水物（PMDA）とパラフェニレンジアミン（PPD）および4, 4'—ジアミノジフェニルエーテル（DADE）とから製造される。この場合、酸二無水物中BTDAが $20\sim 90$ モル%、PMDAが $10\sim 80$ モル%、ジアミン中PPDが $30\sim 90$ モル%、DADEが $10\sim 70$ モル%であることが好ましい。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で、他の種類の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば4, 4'—ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。また、前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミンの芳香環にフッ素基、水酸基、メチル基あるいはメトキシ基などの置換基を導入してもよい。

【0014】上記の高耐熱性の芳香族ポリイミドとしては、単層のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が約 350°C 未満程度の温度では確認不可能であるものが好ましく、特に線膨張係数（ $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）（MD、TDおよびこれらの平均のいずれも）が $5\times 10^{-6}\sim 25\times 10^{-6}\text{cm/cm/^{\circ}C}$ であるものが好ましい。この高耐熱性の芳香族ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、ブレンド、あるいはあらかじめ2種類以上のポリアミック酸溶液を合成しておき各ポリアミック酸溶液を混合してポリアミック酸の再結合によって共重合体を得る、いずれの方法によっても達成される。

【0015】この発明における熱圧着性ポリイミドとしては、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で熱圧着できる熱可塑性ポリイミドであれば何でも良い。好適には1, 3—ビス（4—アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、TPE Rと略記することもある。）と2, 3, 3', 4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、a-BPDAと略記することもある。）とから製造される。また、前記の熱圧着性ポリイミドとしては、1, 3—ビス（4—アミノフェノキシ）—2, 2—ジメチルプロパン（DANPG）と4, 4'—オキシジフタル酸二無水物（ODPA）とから製造される。あるいは、4, 4'—オキシジフタル酸二無水物（ODPA）およびピロメリット酸二無水物と1, 3—ビス（4—アミノフェノキシ）ベンゼンとから製造される。また、1, 3—ビス（3—アミノフェノキシ）ベンゼンと3, 3', 4, 4'—ベン

ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから、あるいは 3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび 1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンと 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから製造される。

【0016】この熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物などで置き換えられてもよい。また、熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のジアミン、例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-アミノフェニル) ジフェニルメタン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ジフェニルメタン、2, 2-ビス [4- (アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサンなどのジアミノジシロキサンによって置き換えられてもよい。前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドのアミン末端を封止するためにジカルボン酸類、例えば、フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロフタル酸およびその置換体、コハク酸およびその置換体やそれらの誘導体など、特に、フタル酸を使用してもよい。

【0017】前記の熱圧着性のポリイミドは、前記各成分と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約 100℃以下、特に 20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用できる。この発明における熱圧着性のポリイミドを得るためには、前記の有機溶媒中、酸の全モル数 (テトラ酸二無水物とジカルボン酸の総モルとして) の使用量がジアミン (モル数として) に対する比として、好ましくは 0.92～1.1、特に 0.98～1.1、そのなかでも特に 0.99～1.1 であり、ジカルボン酸の使用量がテトラカルボン酸二無水物のモル量に対する比として、好ましくは 0.00～0.1、特に 0.02～0.06 であるような割合が好ましい。

【0018】また、ポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リ

ン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分

(ポリマー) 濃度に対して 0.01～1% の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物系触媒を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどをポリアミック酸 (固形分) に対して 0.01～20 重量%、特に 0.5～10 重量% の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用する。また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性の芳香族ポリイミド原料ドープに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミック酸 (固形分) に対してアルミニウム金属として 1ppm 以上、特に 1～1000ppm の割合で添加することができる。

【0019】前記のポリアミック酸を得るために使用する有機溶媒は、高耐熱性の芳香族ポリイミドおよび熱圧着性の芳香族ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0020】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造においては、好適には共押出し-流延製膜法、例えば上記の高耐熱性の芳香族ポリイミドのポリアミック酸溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドまたはその前駆体の溶液を共押出して、これをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする方法が採用できる。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

【0021】前記高耐熱性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液と熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液との共押出しは、例えば特開平 3-180343 号公報 (特公平 7-102661 号公報) に記載の共押出法によって二層あるいは三層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドを与える押出し物層の片面あるいは両面に、熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥後、熱圧着性の

芳香族ポリイミドのガラス転移温度（ T_g ）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には300～500℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して

（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）乾燥およびイミド化して、高耐熱性（基体層）の芳香族ポリイミドの片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドを有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを製造することができる

【0022】この発明における熱圧着性の芳香族ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、ガラス転移温度が180～275℃、特に200～275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して熱圧着性ポリイミドのゲル化を実質的に起こさせないことによって得られる、ガラス転移温度以上で300℃以下の範囲内の温度で液状化せず、かつ弾性率が、通常275℃での弾性率が室温付近の温度（50℃）での弾性率の0.0002～0.2倍程度を保持しているものが好ましい。

【0023】この発明において、高耐熱性の（基体層）ポリイミド層の厚さは5～120 μm 、特に5～50 μm であることが好ましい。5 μm 未満では作成した熱圧着性多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。また120 μm より厚くなると溶媒の除去、イミド化に難点が生じる。また、この発明において、熱圧着性の芳香族ポリイミド層の厚みは各々2～10 μm 、特に2～8 μm 程度が好ましい。2 μm 未満では接着性能が低下し、10 μm を超えても使用可能であるがとくに効果はなく、むしろフレキシブル金属箔積層体の耐熱性が低下する。また、熱圧着性の多層ポリイミドフィルムは厚みが7～125 μm 、特に7～50 μm であることが好ましい。7 μm 未満では作成したフィルムの取り扱いが難しく、125 μm より厚くなると溶媒の除去、イミド化に難点が生じる。

【0024】前記の共押出し・流延製膜法によれば、高耐熱性ポリイミド層とその片面あるいは両面の熱圧着性ポリイミドとを比較的低温度でキュアして熱圧着性ポリイミドの劣化を来すことなく、自己支持性フィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、良好な電気特性および接着強度を有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0025】この発明において使用される金属箔としては、銅、アルミニウム、鉄、金などの金属箔あるいはこれら金属の合金箔など各種金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔などがあげられる。金属箔として、表面粗度の余り大きくなくかつ余り小さくない、好適には R_z が7 μm 以下、特に R_z が5 μm 以下、特に0.5～5 μm であるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP（またはHTE）として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、70 μm 以下、特に3～35 μm であることが好ましい。ま

た、 R_a が小さい場合には、金属箔表面を表面処理したものを使用してもよい

【0026】この発明においては、前記の熱圧着性ポリイミドフィルムと金属箔とを、ロールラミネートあるいはダブルベルトプレスなどの連続ラミネート装置に導入し、好適には導入する直前のインラインで150～250℃程度に予熱して、加熱圧着して張り合わせて、積層体を得る。特に、前記のダブルベルトプレスは、加圧下に高温加熱—冷却を行うことができるものであって、熱媒を用いた液圧式のものが好ましい。

【0027】また、ロールラミネートまたはダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度が熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上高く400℃以下の温度、特にガラス転移温度より30℃以上高く400℃以下の温度で加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適には熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上低い温度、特に30℃以上低い温度まで冷却して、積層体を得ることが好ましい。前記の方法において、製品が片面金属箔のフレキシブル金属箔積層体である場合には、剥離容易な高耐熱性フィルム、例えば前記の R_z が2 μm 未満の高耐熱性フィルムまたは金属箔、好適にはポリイミドフィルム（宇部興産社製、ユービレックスS）やフッ素樹脂フィルムなどの高耐熱性樹脂フィルムや圧延銅箔などであって表面粗さが小さく表面平滑性の良好な金属箔を保護材として、熱圧着性ポリイミド層と他の金属面との間に介在させてもよい。この保護材は積層後、積層体から除いて巻き取っても良く、保護材を積層したままで巻き取って使用時に取り除いてもよい。

【0028】特に、ダブルベルトプレスを用いて加圧下に熱圧着—冷却して積層することによって、長尺で幅が約400mm以上、特に約500mm以上の幅広の、接着強度が大きく（90°ピール強度：0.7kg/cm以上、特に1kg/cm以上）、金属箔表面に皺が実質的に認められない程外観が良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。

【0029】この発明において、フレキシブル金属箔積層体は、熱圧着性多層ポリイミドフィルムおよび金属箔がロール巻きの状態でロールラミネートまたはダブルベルトプレスなどの連続ラミネート装置で積層して、ロール巻きの状態で長尺状の積層体とし、切断して枚葉としたあるいはアルミニウムやステンレス（SUS）などのコア材に巻き直してコア巻状態にある積層体を、150℃以上の温度、好ましくは150℃以上で熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より低い温度で熱アニール処理を施すことが必要であり、熱アニール処理を施さないか加熱処理しても温度が150℃未満であると、エッチングおよび加熱処理の逐次処理を加えていずれかの工程の寸法変化率が大きくなったりトータルの累積寸法変化率

が大きくなり、良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることが困難になる。

【0030】この発明により、前記の連続ラミネート装置で積層した積層体を熱アニール処理することによって、常温でエッチング後の寸法変化率および250℃で30分加熱処理後の寸法変化率がいずれも ± 0.04 以下、好適には $\pm 0.01 \sim \pm 0.04$ で、かつ常温でエッチング後の寸法変化率と250℃で30分加熱処理後の寸法変化率との合計である累積寸法変化率が ± 0.07 以下、好適には $\pm 0.001 \sim \pm 0.07$ であるフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。フレキシブル金属箔積層体の前記各寸法変化率および累積寸法変化率のいずれかが前記範囲外であると、電子回路のファインピッチ化に適用することが困難である。

【0031】この発明によって得られるフレキシブル金属箔積層体は、そのままあるいはロール巻き、エッチング、および場合によりカール戻し等の各処理を行った後、必要ならば所定の大きさに切断して、電子部品用基板として使用できる。例えば、FPC、TAB、多層FPC、フレックスリジッド基板の基板として好適に使用することができる。特に、金属箔の厚みが $3 \sim 35 \mu\text{m}$ で熱圧着性多層ポリイミドフィルム層の厚みが $7 \sim 50 \mu\text{m}$ である片面銅箔積層体（全体厚みが $15 \sim 85 \mu\text{m}$ ）あるいは両面銅箔積層体（全体厚みが $25 \sim 120 \mu\text{m}$ ）から、エポキシ系接着剤あるいは熱可塑性ポリイミドや熱可塑性ポリアミドイミドあるいはポリイミドシロキサンーエポキシ系などの耐熱性ポリイミド系接着剤から選ばれる耐熱性接着剤（厚み $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に $7 \sim 12 \mu\text{m}$ ）を用いて複数の銅箔積層体を接着することによって銅箔積層体が2～10層で、高耐熱性・低吸水性・低誘電率・高電気特性を満足する多層基板を好適に得ることができる。この発明のフレキシブル金属箔積層体には、長尺状のものだけでなく前記のように長尺状のものを所定の大きさに切断したものも含まれる。

【0032】この発明のフレキシブル金属箔積層体には、それ自体公知のエッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えて、回路基板として使用される。前記のエッチング工程としては、例えばフレキシブル金属箔積層体の銅箔などの金属箔を常温で塩化第二鉄水溶液などのエッチング処理液によってエッチング処理する方法が挙げられる。また、前記の加熱工程としては、例えばフレキシブル金属箔積層体を280℃の半田浴に10秒間程度浸漬する半田処理や、他のフレキシブル金属箔積層体と耐熱性接着剤によって積層して多層基板とする加熱圧着が挙げられる。

【0033】

【実施例】以下、この発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の各例において、物性評価は以下の方法

に従って行った。

①加熱収縮率：ポリイミドフィルムの加熱処理前と300℃で2時間加熱処理後の寸法変化を求め、%で表示した。

②エッチング後の寸法変化率：フレキシブル金属箔積層体のエッチング前と常温エッチング（43℃、エッチング剤：塩化第二鉄水溶液）後の寸法変化を求め、%で表示した。

③加熱処理後の累積寸法変化率：エッチング後、さらに250℃で30分間加熱処理しエッチング前との寸法変化を求め、%で表示した。

④加熱処理による寸法変化率：加熱処理後の累積寸法変化率（③）からエッチングによる寸法変化率（②）を引いた寸法変化率。

⑤熱線膨張係数：50～200℃、5℃/分で測定（TD、MDの平均値）、 $\text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$ 。

⑥ガラス転移温度（T_g）：粘弾性より測定。

⑦接着強度：90°剥離強度を測定し、平均値で評価。

⑧電気特性：体積抵抗をASTM D257で測定。

⑨総合評価：○：寸法変化が小さく、90°剥離強度が $1.0 \text{ kgf}/\text{cm}$ 以上で接着強度が大きく、電気特性が良好、外観が良好、△：寸法変化がやや大きく普通、△、・：寸法変化が大きく不良。

【0034】高耐熱性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチルー2-ピロリドンを加え、さらに、パラフェニレンジアミンと3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:998のモル比でモノマー濃度が18%（重量%、以下同じ）になるように加えた。添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたホリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0035】熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチルー2-ピロリドンを加え、さらに、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼンと2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:1000のモル比でモノマー濃度が22%になるように、またトリフェニルホスフェートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃を保ったまま1時間反応を続けた。このホリアミック酸溶液は、25℃における溶液粘度が約2000ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0036】参考例1

上記の高耐熱性の芳香族ポリイミド用ドーブと熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブとを三層押出し成形用ダイス（マルチマニホールド型ダイス）を設けた製膜装

置を使用し、金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で200℃から320℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行って、三層押出しポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取った。得られた三層押出しポリイミドフィルムは、次のような物性を示した。

【0037】1) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1
 厚み構成：4 μm / 17 μm / 4 μm (合計25 μm)
 熱圧着性の芳香族ポリイミドのT_g：250℃

体積抵抗 $> 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

この熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、熱線膨張係数(50～200℃)が $10 \cdot 10^{-6} \sim 25 \cdot 10^{-6} \times \text{cm} / \text{cm} / ^\circ\text{C}$ の範囲内であった。

【0038】比較例1

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1と、2つのロール巻きした電解銅箔(三井金属鉱業社製、3FC-VLP、R_zが3.8 μm 、厚さ18 μm)とを、ダブルベルトプレスに連続的に供給し、予熱後、加熱ゾーンの温度(最高加熱温度)380℃(設定)、冷却ゾーンの温度(最低冷却温度)117℃で、連続的に加圧下に熱圧着-冷却して積層し、積層体(幅：約530mm、以下同じ)であるロール巻状物を得た。得られた積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.01%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.11

加熱処理による寸法変化率：-0.10%

総合評価：×

【0039】比較例2

比較例1で得られたロール巻状の積層体を枚葉に切断し、イナートオープン中、100℃で60分間加熱処理して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.01%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.10

加熱処理による寸法変化率：-0.09%

総合評価：×

【0040】実施例1

比較例1で得られたロール巻状の積層体を枚葉に切断し、イナートオープン中、200℃で60分間加熱して熱アニール処理を施して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.02%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.06

加熱処理による寸法変化率：-0.04%

総合評価：○

【0041】実施例2

比較例1で得られたロール巻状の積層体を枚葉に切断し、イナートオープン中、300℃で60分間加熱して熱アニール処理を施して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.03%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.04

加熱処理による寸法変化率：-0.01%

総合評価：○

【0042】実施例3

比較例1で得られたロール巻状の積層体をアルミニウムのコア材に巻き直したコア巻き物を、イナートオープン中、260℃で60分間加熱して熱アニール処理を施して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.02%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.05

加熱処理による寸法変化率：-0.03%

総合評価：○

【0043】実施例4

比較例1で得られたロール巻状の積層体をSUSのコア材に巻き直したコア巻き物を、イナートオープン中、260℃で60分間加熱して熱アニール処理を施して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

エッチング後の寸法変化率：-0.03%

加熱処理後の累積寸法変化率：-0.06

加熱処理による寸法変化率：-0.03%

総合評価：○

【0044】実施例5～6

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1および厚み12 μm の電解銅箔(三井金属鉱業社製)を使用するか、熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1および厚み9 μm の電解銅箔(三井金属鉱業社製)を使用した他は実施例3と同様にして、ロール巻状の積層体、次いでコア巻き物(コア材質：アルミ)とし、熱アニール処理を施して、フレキシブル金属箔積層体を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果はいずれも実施例3と同等で良好な結果を示した。

【0045】

【発明の効果】この発明によれば、以上のような構成を有しているため、次のような効果を奏する。

【0046】この発明によれば、原料である熱圧着性ポリイミドフィルムの特性の如何に関わらず、エッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えても寸法安定性の良いフレキシブル金属箔積層体を得ることができ、ファインピッチ回路を形成する基板材料を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AB01B AB04B AB10B AB17B
AB33B AK49A AK49C BA02
BA03 BA04 BA07 BA10B
BA10C BA13 EA02 EH20
EJ41 EJ64 GB43 JA20A
JA20B JJ03C JL04 JL12A
YY00 YY00A YY00B